

스틸벤의 치환기 효과에 대한 분자궤도함수론적 해석

林性美 · 朴炳珪[†] · 李甲龍*

효성여자대학교 사범대학 화학교육과

[†]영남대학교 이과대학 화학과

(1991. 9. 16 접수)

Mo Interpretation for the Substituent Effect of Stilbenes

Sung-Mi Lim, Byung-Kak Park[†], and Gab-Yong Lee*

Department of Chemical Education, Hyosung Women's University, Kyongsan 713-702, Korea

[†]Department of Chemistry, Yeungnam University, Kyongsan 713-800, Korea

(Received September 16, 1991)

요약. 치환 스틸벤 계열에 대해 HMO법으로 Hammett 치환기 상수를 해석하였다. 이 계열에서 치환기 상수에 대한 유도효과와 공명효과의 기여를 양자화학적 지수로 취하여 계산한 이론값이 Hammett 치환기 상수 σ_p 와 병행성이 있음을 알았으며 이 이론값으로 치환 스틸벤의 쌍극자능들에 미치는 치환기 효과를 설명할 수 있었다. 아울러 이 화합물의 전자전이에 대한 최대 흡수파장(λ_{max})은 HOMO와 LUMO 에너지의 차에 의존됨이 확인되었다.

ABSTRACT. The Hammett's substituent constants were interpreted for substituted stilbenes by HMO method. The appropriate quantum chemical indices are chosen as independent contribution of the inductive and the resonance effects for substituent constants. It has been found that theoretical values, σ_p^h , defined as sum of the net charge, self atom polarizability and difference in HOMO energy between substituted- and unsubstituted stilbenes, correlated with experimental Hammett's substituent constants. The dipole moments were found to be correlated with differences in σ_p^h between two substituents for disubstituted stilbenes. It has been also found that transition optical spectra, λ_{max} of the substituted stilbenes depend on difference between the HOMO and the LUMO energy as expected.

서론

벤조산의 이온화에 미치는 치환기의 영향을 나타내는 실험적인 치환기 상수 σ 가 Hammett에 의해 측정된 이래 Okamoto-Brown¹은 25°C, 90% 아세톤 용액 중에서 염화구밀의 가용매 분해반응을 표준반응으로 하여 Hammett 치환기 상수를 변형한 σ^+ 를 제안하였으며, Biggs와 Robinson²은 페놀의 이온화를 표준반응으로 하여 치환기의 영향을 σ^- 로 나타내었다. 또한 Van Bekkum 등³은 σ 에서 공명효과를 제거시킬 수 있는 방법을 개발하고 공명효과를 포함하지 않는 것으로 생각되는 치환기만을 이용하여 새로운 치환기 상수 σ^* 값을 구하였으며 공명효과는 반응에 따라 달라진다고 보고하였다. Taft⁴는 반응

자리가 방향족 고리로부터 차단되어 공명효과가 없다고 생각되는 반응에 대해 σ^* 라는 새로운 척도를 구하였으며, Norman 등⁵은 표준반응으로 페닐아세트산에틸의 비누화 반응에 대한 반응속도 자료를 이용하여 σ_C^* 라는 척도를 도입하였다. 이 외에도 여러 연구자들에 의해서 여러 계열에 대해 σ 의 성질이 보고되었으며⁶⁻⁸, 이상과 같은 여러 치환기 상수들이 방향족 화합물의 반응성에 미치는 치환기 효과를 설명하는데 널리 사용되어 왔다.

Ulman⁹은 치환 스틸벤 화합물에 대해 AM1법¹⁰⁻¹¹에 의한 쌍극자능들의 계산치를 직접 Hammett 치환기 상수 σ_p 로 해석하여, 스틸벤에 결합된 두 치환기의 치환기 상수의 차, $\sum\sigma_p$ 가 쌍극자능들의 계

산치와 상관성이 있음을 밝힌 바 있으나 치환기 상수에 대한 물리적인 해석이 이루어지지 못하였다.

한편 Hammett 치환기 상수 σ 는 유도효과와 공명효과의 두 성분으로 구성되어 있다는 실험적 사실^{12,13}로부터, Hammett 치환기 상수를 이론적으로 고찰하기 위해서는 이 두 효과의 기여를 모두 고려해야 한다. 실험적 Hammett 치환기 상수를 분자궤도함수론적으로 해석하기 위하여 지금까지 여러 양자화학적 지수가 사용되어 왔으나¹⁴⁻²² 이 두 효과를 함께 고려한 예는 없다. 즉 공명효과에 해당하는 n 전자 에너지 변화로만 연구되거나 유도효과에 해당하는 전자밀도만으로 주로 연구되었다. 아울러 대부분의 연구가 특정계열에 대해서만 행해졌는데 여러 계열에 대해 일반성이 있는 관계의 연구가 필요하다. 이와 같은 목적으로 전보²³에서 유도효과와 공명효과의 기여로서 각각 net charge 및 편극률의 합과, 치환분자와 비치환분자의 HOMO 에너지 차로 취하여 이들 합을 이론적인 치환기 상수(σ_x^H)로 하여 치환벤조산, 치환벤젠, 치환나프탈렌 계열에 대해, 계산된 이론적인 치환기 상수 σ_x^H 와 Hammett 치환기 상수 σ 와의 관계를 고찰한 결과 이들 세 계열에서 모두 훌륭한 상관성이 있음을 밝히고 이들 세 양의 합으로부터 이론적인 σ 값을 예측할 수 있음을 보고하였다.

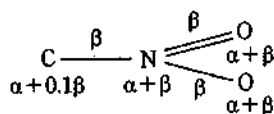
본 연구에서는 스틸벤 화합물이 케닐기가 이중으로 결합된 짝진 화합물임에 착안하여 치환 스틸벤 계열에 대해 전보²³에서 밝힌, 치환기 상수의 이론값을 HMO법으로 계산하여 경험적인 Hammett 치환기 상수와와의 상관성을 밝히고 이 이론값을 4와 4' 위치에 여러 종류의 치환기가 결합된 치환 스틸벤에 적용하여 쌍극자 능률의 실험값과의 관계를 고찰하고자 한다.

계 산

치환 스틸벤의 쌍극자 능률은 스틸벤에 치환된 치환기의 성질에 따라 크게 변하게 된다. 다시 말해서 두 개의 벤젠고리에 결합된 치환기가 전자를 끄는기, 혹은 전자를 미치는기이냐에 따라 스틸벤 분자들의 쌍극자 능률은 크게 달라지게 된다. 그리하여 스틸벤의 쌍극자 능률을 해석하기 위해서는 결합된

Table 1. Parameters adopted in HMO calculation substituted stilbenes

Substituents	a^*	b^{**}	1^{***}
F	2.1	0.2	1.25
Cl	1.8	0.18	0.8
Br	1.4	0.14	0.7
I	1.2	0.12	0.6
CH ₃	2.0	-0.2	0.7
OH	0.6	0.0	0.7
OCH ₃	0.5	0.0	0.6
NH ₂	0.4	0.0	0.6



*Coulomb integral of substituent, $\alpha_x = \alpha + a\beta$. **Coulomb integral of carbon atom adjacent to substituent, $\alpha_{adj} = \alpha + b\beta$. ***Resonance integral between C-X, $\beta_{C-X} = \beta$.

치환기의 영향을 고찰하면 된다.

분자내 전하이동에 미치는 치환기의 영향으로서는 치환기의 유도효과와 공명효과의 기여로 나누어 생각할 수 있다. 전보²³에서 치환기 상수를 유도효과와 공명효과의 독립적인 기여로 나누어, 다음 식과 같이 net charge 및 자기편극률과 HOMO에너지 차 (ΔE^{HOMO})의 합으로 나타낼 수 있으며, 이들 각각의 양자화학적 양

$$\sigma_p^H = (1 - q_r) + \pi_r + \Delta E^{HOMO} \quad (1)$$

이 유도효과와 공명효과에 대응한다는 물리적 근거를 밝힌 바 있다.

(1)식에서 $1 - q_r$ 은 정적유도효과(static inductive effect)에 해당하는 net charge이며, π_r 은 분자내 섭동론²⁴에 의해서

$$\pi_r = 4 \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{unocc}} \frac{(C_i^r)^2 (C_j^r)^2}{E_i - E_j} \quad (2)$$

으로 표시되며 동적유도효과(dynamic inductive effect)에 해당한다.

(2)식에서 C_i^r , C_j^r 는 i , j 번째 분자궤도를 점유하는 r 번째 원자궤도의 계수이며 E_i , E_j 는 i , j 번째 분자궤도의 에너지이다.

마지막으로 ΔE^{HOMO} 는 치환분자의 HOMO 에너지 (E_x^{HOMO})와 비치환분자의 HOMO 에너지 (E_H^{HOMO}) 차이이며 치환기의 공명효과에 해당한다.

본 연구에서 치환 스티벤 계열의 HMO 계산에 사용한 파라미터²⁵⁻²⁷는 Table 1과 같으며 q_r 및 π_r 의 계산에서 계산 위치 r 은 치환기 X 의 반대편 벤젠 고리에 있는 4번 탄소를 취하였다.

결과 및 고찰

σ_p 와 σ_p^{th} 의 관계. 전술한 이론에 의해, 치환 스티벤 계열에 대해 계산된 각 양자화학적 양을 경험적인 Hammett 치환기 상수 σ_p 와 함께 Table 2에 요약하였다.

전술한 이론의 타당성을 밝히기 위해 치환 스티벤 계열에 대해 치환기 상수 σ_p 와, 공명효과와 유도효과를 모두 고려하여 계산한 이론값 σ_p^{th} 를 Fig. 1에 도시하였다.

Fig. 1의 직선식은 $\sigma_p^{\text{th}} = 0.2237\sigma_p + 0.3167$ 이고 상관계수는 0.9787로서 전보의 치환 -벤젠, -벤조산, -나프탈렌 계열에 이어 본 연구에서 택한 치환 스티벤 계열에서도 경험적인 Hammett 치환기 상수 σ_p 값과 이론값인 σ_p^{th} 가 훌륭한 상관성을 나타냄을 볼 수 있다. 즉 전자끄는기는 σ_p 와 σ_p^{th} 를 증가시키며 반대로 전자미는기는 이들 값을 모두 감소시킴을 알 수 있다.

Table 2에서 net charge와 σ_p 를 회귀분석하여 보면 상관계수가 0.9078로서 세 양을 합한 양 σ_p^{th} 보다는 상관성이 못하지만 비교적 우수함을 알 수 있다. 이 결과는 치환 스티벤 계열에서 공명효과보다는 유도효과가 σ_p 에 크게 기여함을 의미하며 일반적으로 치환기 상수 σ_p 가 net charge와 상관성이

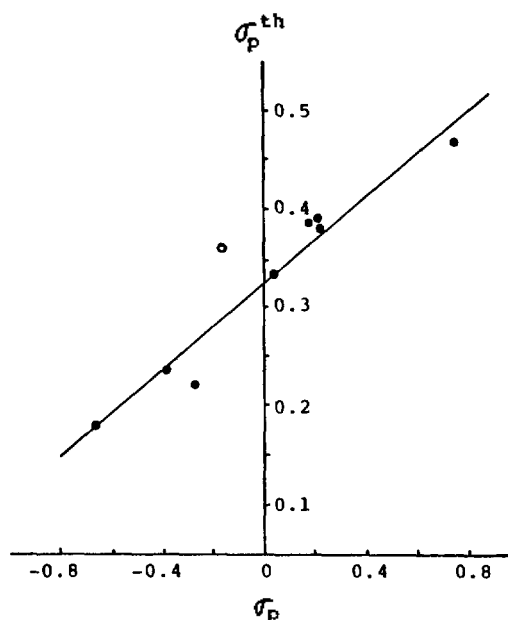
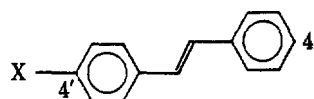


Fig. 1. Correlation of σ_p^{th} and σ_p for the mono-substituted stilbenes. A regression line shown correlates the filled circles with slope=0.2237, $r=0.9787$.

Table 2. The sum (σ_p^{th}) of net charge ($1-q_s$), self atom polarizability (π_{ss}) and difference (ΔE^{HOMO}) in HOMO energy between substituted- and unsubstituted stilbenes, and observed σ_p values



Substituents (X)	$1-q_s$	π_{ss}	ΔE^{HOMO}	σ_p^{th}	σ_p^*
NH ₂	-0.0075	0.4218	-0.2438	0.1706	-0.66
OH	-0.0076	0.4216	-0.1815	0.2325	-0.37
OCH ₃	-0.0065	0.4215	-0.1933	0.2217	-0.268
CH ₃	-0.0050	0.4207	-0.0538	0.3618	-0.17
F	-0.0059	0.4209	-0.0775	0.3375	0.062
I	-0.0019	0.4207	-0.0382	0.3806	0.18
Cl	-0.0019	0.4207	-0.0309	0.3878	0.227
Br	-0.0023	0.4207	-0.0396	0.3788	0.232
NO ₂	0.0087	0.4223	0.0332	0.4643	0.778

*From reference 28.

Table 3. Experimental values of dipole moments and calculated $\Delta\sigma_p^{th}$ s for the mono- and disubstituted stilbenes

Substituents		$\mu_{exp}(D)$	$\Delta\sigma_p^{th}$
X	Y		
CH ₃	H	0.25	0.059
OH	H	1.63	0.188
OCH ₃	H	1.44	0.199
NH ₂	H	2.04	0.250
Cl	H	1.71	0.033
I	H	1.78	0.040
Br	H	1.83	0.042
F	H	1.49	0.083
NH ₂	Br	3.56	0.208
NO ₂	H	4.70	0.044
NO ₂	Br	3.11	0.085
NO ₂	CH ₃	—	0.102
NO ₂	OCH ₃	5.51	0.243
NO ₂	NH ₂	7.54	0.294

있다는 보고²⁹와 일치한다. 그러나 이들 분자가 들뜨게 되면 charge가 분리되어³⁰ 전자미는 쪽은 양의 하전을 띄게 되고 전자를 끄는 쪽은 음의 하전을 갖게 되어 공명효과의 기여가 더 클 것으로 기대된다.

결론적으로 치환 스틸벤 분자의 바닥상태에서, 유도효과와 공명효과를 동시에 고려한 net charge, 자기편극률, ΔE^{HOMO} 값들의 합이 유도효과 또는 공명효과 어느 한 측면을 고려한 다른 연구자들^{31~34}의 결과보다 σ_p 와 더 훌륭한 상관성을 가짐을 알 수 있다.

σ_p^{th} 와 쌍극자능력의 관계. 이상에서와 같은 결과로부터 유도효과와 공명효과를 양자화학적 지수로 모두 고려한, 치환기 상수의 이론값 σ_p^{th} 가 치환 스틸벤 분자들의 쌍극자능률에 미치는 치환기 효과를 해석하는데 사용될 수 있음을 알 수 있다. 즉 4와 4'위치에 두 개의 치환기가 결합된 치환 스틸벤의 쌍극자능률에 미치는 치환기 효과는 다음 식과 같이 각 치환기의 기여에 의한 σ_p^{th} 의 차($\Delta\sigma_p^{th}$)로 나타낼 수 있다.

$$\Delta\sigma_p^{th} = |\sigma_p^{th}(X) - \sigma_p^{th}(Y)| \quad (3)$$

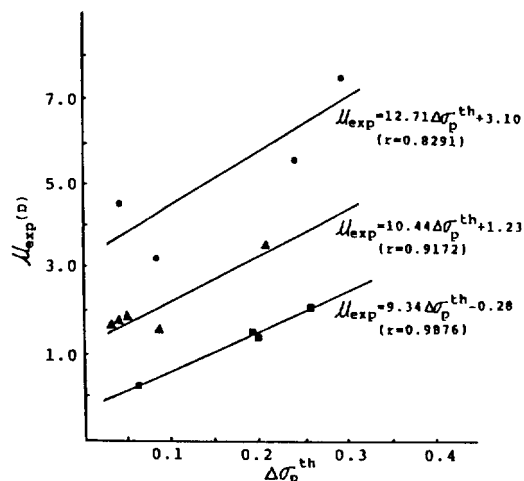


Fig. 2. Correlation of $\Delta\sigma_p^{th}$ and μ_{exp} for the mono- and disubstituted stilbenes.

여기서 X와 Y는 각각 치환 스틸벤의 4 및 4' 위치에 결합된 치환기를 의미한다.

Table 3에 치환 스틸벤의 쌍극자능률의 실험치³⁵를 (3)식에 의해 계산된 $\Delta\sigma_p^{th}$ 와 함께 나타내었다.

Table 3에 나타낸 $\Delta\sigma_p^{th}$ 와 쌍극자능률의 실험치를 비교하기 위해 Fig. 2에 상관성을 도시하였다.

Fig. 2에서, 본 연구에서 택한 $\Delta\sigma_p^{th}$ 와 쌍극자능률의 실험치를 비교하여 보면 세 계열의 다른 직선을 얻을 수 있는데 첫번째는 모든 니트로 치환 스틸벤 계열(●), 두번째는 하나의 할로젠이 치환된 스틸벤 및 4-브로모-4'-아미노 스틸벤 계열(▲), 마지막으로 하나의 전자미는기로 치환된 스틸벤 계열(■)로 분류된다. 이와 같이 세 계열로 분류되는 이유는 다음과 같이 생각할 수 있다. 즉, 치환 스틸벤의 쌍극자능률은 결합된 치환기의 전자적 구조에 의존하게 된다. 따라서 구조적으로 비슷한 치환기가 결합된 치환 스틸벤 계열에서 $\Delta\sigma_p^{th}$ 와 더 좋은 상관성을 가지기 때문이다. 그리하여 Fig. 2에서 알 수 있듯이 니트로기로 치환된 스틸벤 계열에서는 상관성이 떨어지지만 나머지 두 계열에서는 상관계수가 각각 0.9172, 0.9876으로 모두 훌륭한 상관성을 가짐을 볼 수 있다.

(3) Optical spectra(λ_{max})와 FMO 에너지의 관계 Ulman⁹은 비선형광학물질을 디자인하기 위하여 각 치환 스틸벤의 optical spectra(λ_{max})를 INDO법³⁶으로 계산하고 이를 두 치환기의 치환기 상수값의 차,

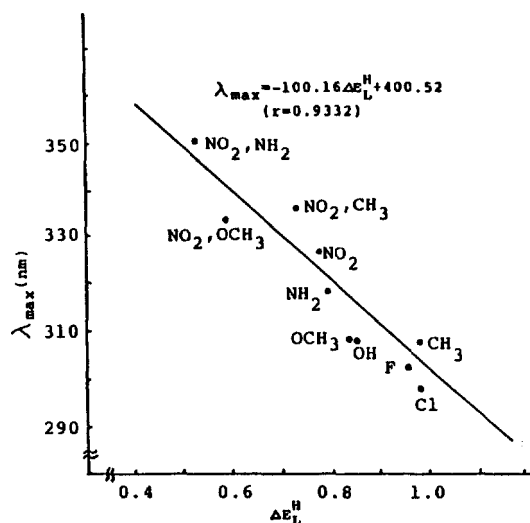


Fig. 3. Correlation of the λ_{\max} and the difference (ΔE_L^H) between HOMO and LUMO energy for the mono- and disubstituted stilbenes. λ_{\max} ; cited from reference 9.

$\Sigma\sigma_p$ 와 상관성을 찾고자 하였으나 좋은 결과를 얻지 못하였다. 본 연구에서도 치환기 상수의 이론값, $\Delta\sigma_p^H$ 와 λ_{\max} 의 상관성을 알아보기 위해 회귀분석한 결과 거의 상관성이 없음을 알았다. 이와 같은 결과들은 λ_{\max} 이 분자의 바닥상태와 들뜬상태의 에너지에 의존되는 함수이기 때문에, 바닥상태에서의 치환기 효과를 나타내는 실험적 또는 이론적 치환기 상수들과는 거의 상관성이 없을 것으로 해석된다.

일반적으로 λ_{\max} 이 바닥상태와, HOMO 궤도의 전자 하나가 LUMO 궤도로 전이된 들뜬상태의 에너지에 관계됨³⁷을 생각할 때 치환 스틸벤 화합물의 λ_{\max} 은 이들 화합물의 HOMO와 LUMO 에너지의 차로 해석해야 할 것이다. 그리하여 치환 스틸벤 화합물이 짝진계이므로 π 전자가 π 궤도의 빈 준위로 여기되는 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이를 고려하여 각 치환 스틸벤 화합물에서 HMO법으로 계산된 HOMO와 LUMO 에너지의 차를 λ_{\max} 과 함께 도시한 결과 Fig. 3과 같았다.

Fig. 3의 직선식은 $\lambda_{\max} = -100.1642\Delta E_L^H + 400.5220$ 이었으며 상관계수는 0.9332이었고 일반적으로 예측될 수 있는 바와 같이 HOMO와 LUMO에너지 차가 클수록 최대전이 흡수파장(λ_{\max})은 짧아짐을 볼 수 있다.

이와 같은 결과로부터 치환 스틸벤 계열에서 λ_{\max} 은 치환기 상수와는 무관하며 일반적으로 알려져 있는 FMO(Frontier Molecular Orbital) 에너지에 의존함을 확인할 수 있다.

결 론

지금까지 경험적인 치환기 상수 σ_p 에 대해 공명 효과와 유도효과를 모두 고려한 양자화학적 해석은 거의 없다. 본 연구에서는 치환 스틸벤 계열에 대해 Hammett 치환기 상수 σ_p 를 유도효과와 공명효과의 독립적인 기여의 합으로 취급하여, 유도효과를 정적유도효과와 동적유도효과로 나누고 각각 net charge 및 자기 편극률로, 공명효과를 치환 및 바치환 스틸벤의 HOMO 에너지 차로 하여 이들 기여의 합 (σ_p^H)을 경험적인 치환기 상수 σ_p 와 비교한 결과 상관계수 0.9787을 갖는 훌륭한 상관성이 있음을 알았다. 이와 같은 결과를 바탕으로 이 이론을 치환 스틸벤의 쌍극자능률의 해석에 적용하여 두 치환기 사이의 σ_p^H 차, $\Delta\sigma_p^H$ 를 쌍극자능률의 실험값과 비교한 결과 좋은 상관성이 있음을 알았다.

또한 치환 스틸벤 계열의 λ_{\max} 값은 치환기 상수와는 무관하였으며 HOMO와 LUMO에너지 차와 비교한 결과 예상되는 바와 같이 훌륭한 상관성을 나타내었다. 따라서 optical spectra(λ_{\max})가 분자의 바닥상태와 들뜬상태의 에너지에 관계된다는 일반적인 사실이 치환 스틸벤 계열에서 잘 적용됨을 알았다.

인 용 문 헌

1. Y. Okamoto and H. C. Brown, *J. Org. Chem.*, **22**, 487 (1957).
2. A. I. Biggs and R. A. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **81**, 388 (1961).
3. H. Van Bekkum, P. E. Verkade, and B. M. Wepster, *Rec. Trav. Chim.*, **78**, 815 (1959).
4. R. W. Taft, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1805 (1960).
5. R. O. C. Norman, G. K. Radda, D. A. Brimacombe, P. D. Ralph, and E. M. Smith, *J. Chem. Soc.*, 3247 (1961).
6. Y. Yukawa, Y. Tsuno, and M. Suwada, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **45**, 198 (1972).

7. A. J. Hoefnagel and B. M. Wepster, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5357 (1973).
8. S. Ehrenson, R. T. C. Brownlee, and R. W. Taft, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **10**, 1 (1973).
9. A. Ulman, *J. Phys. Chem.*, **92**, 2385 (1988).
10. M. J. S. Dewar, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
11. M. J. S. Dewar and K. M. Dieter, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 8075 (1986).
12. R. W. Taft, in *Steric Effects in Organic Chemistry*, Chap. 13, M. S. Newman, Ed., Wiley, New York, 1956.
13. J. Shorter, "Correlation Analysis in Chemistry", p. 119. Plenum Press, New York, 1978.
14. G. Kemister, A. Pross, L. Radom, and R. W. Taft, *J. Org. Chem.*, **45**, 1056 (1980).
15. M. J. S. Dewar and P. J. Grisdale, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3548 (1962).
16. S. K. Knudson and J. P. Idoux, *J. Org. Chem.*, **44**, 520 (1979).
17. E. R. Vorpagel, A. Streitwieser, Jr., and S. D. Alexandratos, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3777 (1981).
18. D. L. Grier and A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3556 (1982).
19. R. E. Gawley, *J. Org. Chem.*, **46**, 4595 (1981).
20. R. W. Taft, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7765 (1978).
21. J. Bromilow, R. T. C. Brownlee, V. O. Lopez, and R. W. Taft, *J. Org. Chem.*, **44**, 4766 (1979).
22. J. Bromilow and R. T. C. Brownlee, *J. Org. Chem.*, **44**, 1261 (1979).
23. Byung-Kak Park and Gab-Yong Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **30**, 2, 172 (1986).
24. M. J. S. Dewar, "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", p. 194, McGraw-Hill, New York, 1969.
25. T. Yonezawa, *et al.*, "Introduction to Quantum Chemistry", p. 85, Kagakudojin, Kyoto, 1974.
26. 廣田稯, "分子軌道法入門", p. 131, 培風館, 東京, 1983.
27. A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", p. 135, Ed., Wiley, New York, 1961.
28. M. Kosower, "An Introduction to Physical Organic Chemistry", p. 4, Wiley, New York, 1968.
29. T. Yonezawa, *et al.*, "Introduction to Quantum Chemistry", p. 179, Kagakudojin, Kyoto, 1974.
30. A. F. Garito, *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **106**, 219 (1984).
31. H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.*, **20**, 279, 285, 1554 (1952); **21**, 415 (1953).
32. K. Imafuku, S. Nakama, and H. Matsumura, *Tetrahedron*, **26**, 1821 (1970).
33. J. Kuthan and V. Skala, *Z. Chem.*, **8**, 340 (1968); *Chem. Abst.*, **70**, 14594D.
34. O. H. Rousseau and F. Texier, *J. Chem. Ed.*, **55**, 437 (1978).
35. A. E. Lutsikii, *et al.*, *Russ. J. Phys. Chem.*, **37**, 565 (1963).
36. J. E. Ridley and M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta*, **32**, 111 (1973); *Theor. Chim. Acta*, **42**, 223 (1976); *Theor. Chim. Acta*, **53**, 21 (1979).
37. T. Yonezawa, *et al.*, "Introduction to Quantum Chemistry", p. 455, Kagakudojin, Kyoto, 1974.